УДК 553.574.550.8 : 622.7.552.45

# МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КВАРЦИТОВ АНТОНОВСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Л.Г. Ананьева, М.В. Коровкин

Томский политехнический университет
E-mail: mvk@tpu.ru

*Представлены результаты изучения кварцитов Антоновской группы месторождений (Кемеровская область), которые являются потенциальным источником особо чистого кварцевого сырья. Дана информация о характере вхождения и распределения твердых минеральных примесей, аутигенных образований на поверхности зерен и элементов-примесей.*

## Введение

За последние годы потребление мировой и отечественной промышленностью высококачественного кварцевого сырья возросло в десятки раз и еще далеко от полного удовлетворения. Это связано с развитием высоких технологий изготовления и широким применением различных изделий из кварцевого сырья в оптике, металлургии, стекольной промышленности, военной и космической технике. Получение полупроводниковых и волоконно-оптических систем, синтез специальных материалов для оптической и акустической электроники предъявляет высокие требования к чистоте кварцевого сырья, в качестве которого используется кристаллический диоксид кремния – кварц, горный хрусталь.

В связи с увеличением потребности в высококачественном сырье, истощением запасов традиционных месторождений, в особенности горного хрусталя, актуальна задача оценки качества и перспектив использования в промышленности недефицитных кварцевых пород (кварциты, кварцевые песчаники, кварцевые пески и др.) [1, 2]. В настоящее время интерес к кварцитам, как к источнику высокочистого кварцевого сырья, особенно возрос в связи с перспективой получения кристаллического кремния "солнечного" качества для создания

фотоэлектрических станций с элементами на основе кремния, которые преобразуют солнечную радиацию в электрическую энергию [3, 4].

К качеству природного кварцевого сырья предъявляются достаточно высокие требования (общее содержание посторонних примесей не должно превышать 10...50 ppm). Иногда их удается удовлетворить за счет последующего глубокого обогащения исходного сырья комплексом механических, химических, термических и других методов. Однако, разные типы кварцитов, различаются по минеральному составу и содержанию элементов-примесей (особенно таких, как марганец, железо, алюминий, титан, бор, фосфор), наличие и концентрация которых определяют промышленное применение кварцитов и возможность дальнейшего обогащения.

В данной работе проведены исследования особенностей структуры, вещественного и элементного состава кварцитов с целью оценки возможности их использования в качестве перспективного природного материала для получения высокочистого кварцевого концентрата.

Кварциты представляют собой конечную стадию преобразования песков, происходящую в условиях интенсивных воздействий температуры и давления. Для них характерна потеря первичных особенностей кварца. Это касается структуры кварца, минеральных включений и включений минералообразующей среды. Процессы метаморфизма не только изменяют структуру песчаных пород, но и вызывают автолизию (процесс их самоочищения), т.к. в этом случае удаляются неустойчивые к выветриванию минералы и глинистые примеси, а циркуляция обогащенных кремнеземом растворов способствует возникновению дополнительной оторочки кварца вокруг каждого обломочного зерна [5].

Особый интерес представляют силициты эпох корообразования. Силициты – полностью хемогенные образования, но растворы кремния для них возникли в результате вулканической деятельности или глубокого химического выветривания алюмосиликатных пород. Кварциты являются более чистыми в отношении вредных примесей и наряду с лучшими разностями кварцевых песчаных пород могут быть использованы промышленностью, требующей сырьё высокого качества [6].

К подобным породам относятся кварциты Антоновской группы месторождений [7–9]. Государственным балансом запасов кварцитов по Западной Сибири учтены семь месторождений (Антоновское, гора Брусничная, юго-восточное продолжение горы Брусничной, Сопка-248, Богатырек, Правобережное, Белокаменское), которые сосредоточены на северо-западной окраине Кузнецкого Алатау и объединены в так называемую Антоновскую группу месторождений. Общие запасы месторождений оцениваются в 660 млн тонн и эксплуатируются в качестве сырья для черной металлургии.

#### Отбор образцов и методы исследования

Пробы кварцитов разных технологических марок отобраны из карьера и скважин на месторождениях Антоновской группы (Сопка-248, Белокаменское) из различных участков перспективных рудных тел. Приготовленные образцы кварцитов исследовались с помощью нейтронно-активационного, атомно-абсорбционного, рентгеноструктурного анализов, а также методами инфракрасной спектроскопии, резерфордовского обратного рассеяния и др.

Рентгеноструктурный анализ и регистрация спектров инфракрасного поглощения в интервале 300...4000 см$^{-1}$ на спектрофотометре "Specord" проведены в Институте химии нефти СО РАН. Нейтронно-активационный анализ образцов кварцитов проведен в ядерно-геохимической лаборатории кафедры полезных ископаемых и геохимии редких элементов на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-2000 НИИ ЯФ при Томском политехническом университете. Определение микропримесей в кварците методом резерфордовского обратного рассеяния (путем бомбардировки образца ионами $^4$He с энергией 2 МэВ, диаметр пучка ионов $\approx$1 мм, угол рассеяния $\Theta$ =170°) выполнен в НИИ ЯФ при ТПУ.

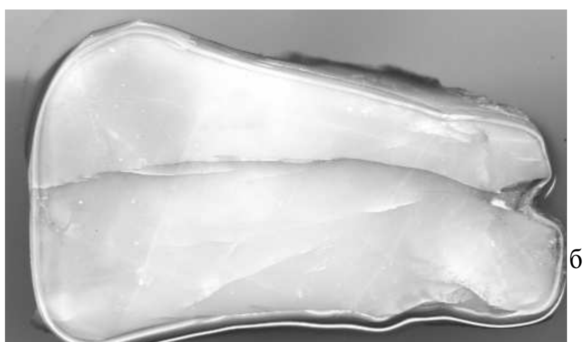
#### Макроскопическая характеристика кварцитов

Кварциты Антоновской группы месторождений макроскопически представляют собой массивную породу с часто брусчатой отдельностью. Наряду с массивной, наблюдается пятнистая, слоистая (от тонкой до грубой), а также брекчевидная текстура кварцитов. Структура кварцитов криптокристаллическая. Излом полураковистый. Кварциты глубоких горизонтов, ниже уровня грунтовых вод, имеют темно-серую до черной окраску, обусловленную плотной упаковкой зерен и примесью органики (рис. 1, *а*). На верхних горизонтах кварциты, благодаря интенсивному химическому выветриванию, приобретают светлые до белых тона (рис. 1, *б*). В зонах повышенной трещиноватости и на контактах кварцит-сланец отмечается наличие кварцитов желтого, бурого, красного и серого цвета, который обусловлен развитием гидроокислов железа и марганца по многочисленным прожилкам мощностью от 1 мм до 1 см, секущим породу в различных направлениях и нередко переходящим в раздувы и гнезда (рис. 1, *в*). Наряду с гидроокислами железа и марганца трещины выполняются поздним кварцем или глинистым материалом.

Кварциты Антоновской группы месторождений за свою геологическую историю претерпели существенные изменения, которые были обусловлены диагенетическими процессами, происходящими в первичных кремнистых осадках и процессами регионального метаморфизма, которым подверглись уже литифицированные кремнистые породы. Все эти процессы привели к формированию разнообразных текстур и структур. Среди текстур выделяются реликтовые и вторичные.



а



б



в

***Рис. 1.*** *Кварциты глубоких горизонтов – черного цвета (а), кварциты зоны гипергенеза – белого цвета (б), кварциты зоны трещиноватости – буроватого и серого цвета, с развитием по многочисленным разноориентированным трещинам гидроокислов железа и марганца (в)*

Реликтовые текстуры унаследованы от первичных кремнистых пород и представляют собой полосчатые и массивные текстуры. Полосчатые текстуры в свою очередь подразделяются на тонкополосчатые с шириной слойков от долей миллиметров до 1 мм, среднеполосчатые – от 1 мм до 3 мм и широкополосчатые – более 3 мм (рис. 2). Часто массивные и полосчатые текстуры разбиты перпендикулярными трещинами, выполненными прозрачным более крупнозернистым кварцем.

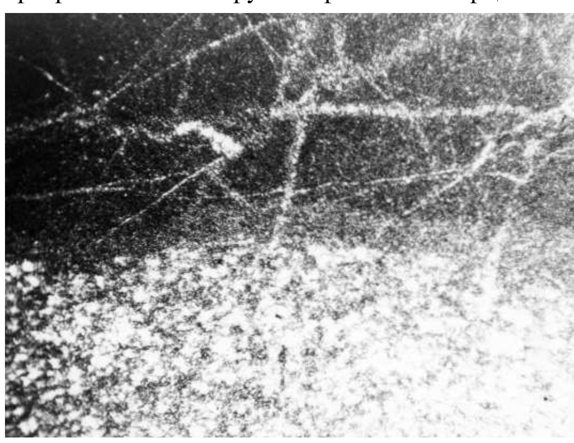


***Рис. 2.*** *Реликтовая полосчатая текстура. 0,005...0,015 мм. По трещинам перекристаллизации развитие гранобластовой структуры с размером зерен от 0,005...0,01 до 0,05...0,15 мм*

Вторичные текстуры возникли в результате тектонических и гипергенных процессов. К вторичным тектоническим текстурам относятся брекчиевые и брекчиевидные текстуры. Эти текстуры характеризуются наличием остроугольных обломков разного размера и более поздней цементирующей массы. Вторичные гипергенные текстуры представляют собой брекчиевидные, конгломератовидные текстуры кварцитов, которые характеризуются наличием катаклазированных обломков кварцитов. В кварцитах часто наблюдаются прожилки, выполненные кварцем. Эта генерация кварца представлена жилками мощностью от нескольких миллиметров до сантиметров с четкими краями и ровным заполнением.

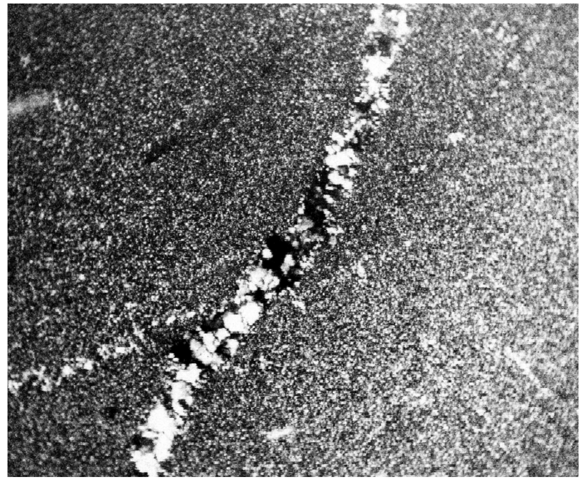


***Рис. 3.*** *Микрогранобластовая структура с размером зерен 0,005...0,015 мм. По трещинам перекристаллизации развитие гранобластовой структуры с размером зерен от 0,005...0,01 до 0,05...0,15 мм*

Структуры Антоновских кварцитов отражают характер первичного коллоидного кремнистого осадка и условий его коагуляции и седиментации и характеризуются кристаллобластическим структу-

рами, образовавшимися в процессе метаморфизма. Микроскопически кварциты характеризуются микрогранобластовой, реже лепидогранобластовой структурами. Породы состоят из кварца изометричной или слегка удлиненной формы. Зерна кварца плотно прилегают друг к другу и имеют размер от тысячных долей миллиметра до 0,05 мм. Преобладают зерна размером 0,005...0,015 мм. Довольно часто кварциты имеют криптозернистую, скрытокристаллическую структуру. Породы рассечены многочисленными микротрещинами, часто выполненными перекристаллизованным кварцем. Размер зерен новообразованного минерала изменяется от 0,005 до 0,01 мм, а в некоторых полостях перекристаллизации достигает 0,05...0,15 мм (рис. 3).

### Минеральные примеси

С проработкой кварцитов в зоне выветривания связывается наличие в них многих минералов-примесей. В шлифах кварцитов минералы-примеси обнаруживаются в количествах до 1...2 %. Всего в кварцитах под микроскопом обнаружено до 20 минералов [9]. Основной преобладающий минерал – кварц, содержание которого в породе достигает 99,0 %, при среднем колебании 95...98 %. Халцедон отмечается в количестве 1...3 %, редко до 5...10 % в виде отдельных зерен с радиально-лучистым или волокнистым строением.

В черных кварцитах (на глубоких горизонтах) наблюдается примесь тонких углистых частиц, которые придают породе темные тона. По микротрещинам встречаются каолинит-гидрослюдистые примазки, содержание которых достигает 1...2 %, при среднем 0,6...0,8 %, а также гидроокислов железа и марганца 0,4...0,6 %, при максимальном до 2...3 % и рудных минералов (пирит, сидерит) до 1...5 %. Остальные минералы содержаться в единичных зернах и распределяются неравномерно: по прослойкам, пятнам, микротрещинам и участкам перекристаллизации. Исследования минерального состава кварцитов с помощью рентгеноструктурного анализа подтвердили результаты микроскопического изучения кварцитов и показали, что кварциты состоят из $\alpha$-кварца и не содержат других модификаций (рис. 4).

***Аутигенные образования на поверхности зерен.*** Одной из наиболее обычных форм нахождения аутигенных минералов зоны гипергенеза в кварцитах являются новообразования на поверхности зерен в виде пленок. Строение пленки и её развитие на поверхности зерна существенно влияют на многие физические свойства кварцевых пород, определяя их пригодность для тех или иных целей [6]. Микроскопическое исследование Антоновских кварцитов показало, что они содержат определенный процент зерен, имеющих на своей поверхности скопления вторичного вещества. Распределение пленок в структуре месторождения различно, причем даже в пределах одного рудного тела отмечается неравномерное распределение, различный состав и структура аутигенных пленочных образований, которые наиболее проявляются в зонах дробления и катоклаза, а также на контактах кварцитовых тел и сланцев. Наибольшее распространение имеют пленки гидроокислов железа, которые придают зернам кварца желтый (гетит и гидрогетит) цвет. В меньшей степени представлены пленки красного и розового цвета, окраска которых обусловлена гематитом и гидрогематитом. Сероватые оттенки объясняются наличием марганцевых соединений и органических примесей. Наличие органических примесей отражается в цветовой градации кварцитов месторождения от белых до черных. Наиболее часто вторичное вещество концентрируется на поверхности зерна и имеет плотное строение; в других случаях пленка имеет чешуйчатое строение, для неё характерно размещение в углублениях зерен.

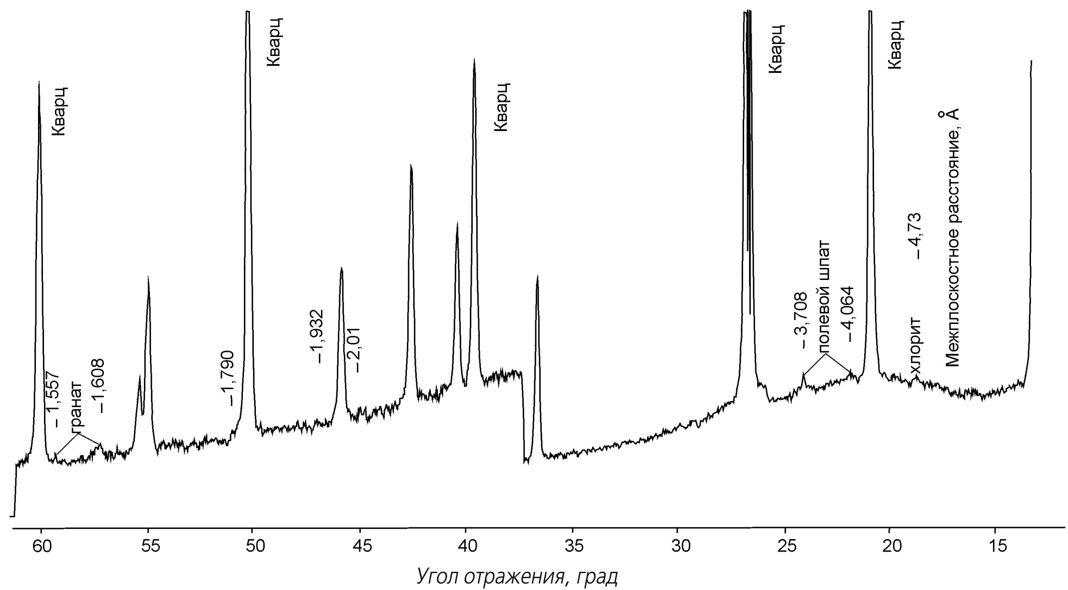



**Рис. 4.** *Рентгеновская дифрактограмма образца светло-серого кварцита месторождения Сопка-248*

***Таблица.*** *Требования стандартов и элементный состав примесей кварцевого сырья различных месторождений*

| Элементы-примеси | Содержание, ppm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Требования к сырью | | | | Элементный состав исходного сырья | | |
| | IOTA-Standart | КГО-6 EQ-3 | GE214 | КЖ-3 | Гранулир. кварц, Мало-Кутулакское | Кварцит, Черемшанское из работы [3] | Кварцит, Антоновское |
| Al | 17,7 | 8,0 | 14 | 30 | | 790...9000 | 2500 |
| Ca | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 10 | 1000 | 50...2200 | 450 |
| Fe | 0,7 | 0,3 | 0,2 | 30 | 600 | 70...1250 | 1000 |
| Ti | 1,7 | 0,6 | 1,1 | 6 | | 210...300 | 180 |
| Li | 0,6 | 0,4 | 0,6 | 15 | | | |
| Na | 1,0 | 1,0 | 0,7 | 35 | 500 | 300...1410 | 60 |
| K | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 40 | | | 59 |
| Cu | <0,05 | 0,05 | 0,05 | 1 | | 0,15...21 | 55 |
| Mg | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 10 | | 6...150 | 5 |
| Mn | 0,1 | 0,1 | 0,05 | 10 | | 1...39 | 83 |
| Ge | 0,9 | – | – | – | | 1...15 | |
| Zr | 0,8 | – | – | – | | 3 | 30 |
| Zn | 0,1 | – | – | – | | 16...61 | 0,1 |
| Sr | <0,05 | – | – | – | | 2...30 | <130 |
| Co | <0,05 | – | – | 3 | | 10 | 2,8 |
| Ni | 0,08 | – | – | 3 | | 1...20 | 5 |
| Cr | <0,05 | 0,05 | – | 1 | 40 | 25...37 | 23 |
| V | <0,05 | – | – | – | | 3...50 | 6,4 |
| U | – | – | – | – | 0,25 | | 0,4 |
| Yb | – | – | – | – | 0,05 | | – |
| Sm | – | – | – | – | 0,27 | | 0,5 |
| Th | – | – | – | – | 0,15 | | – |
| Hf | – | – | – | – | 0,1 | | 1,3 |
| As | | | | | 1 | | 0,3 |
| P | <0,05 | – | – | – | | 15...100 | |
| B | <0,05 | – | – | – | | 3...35 | |

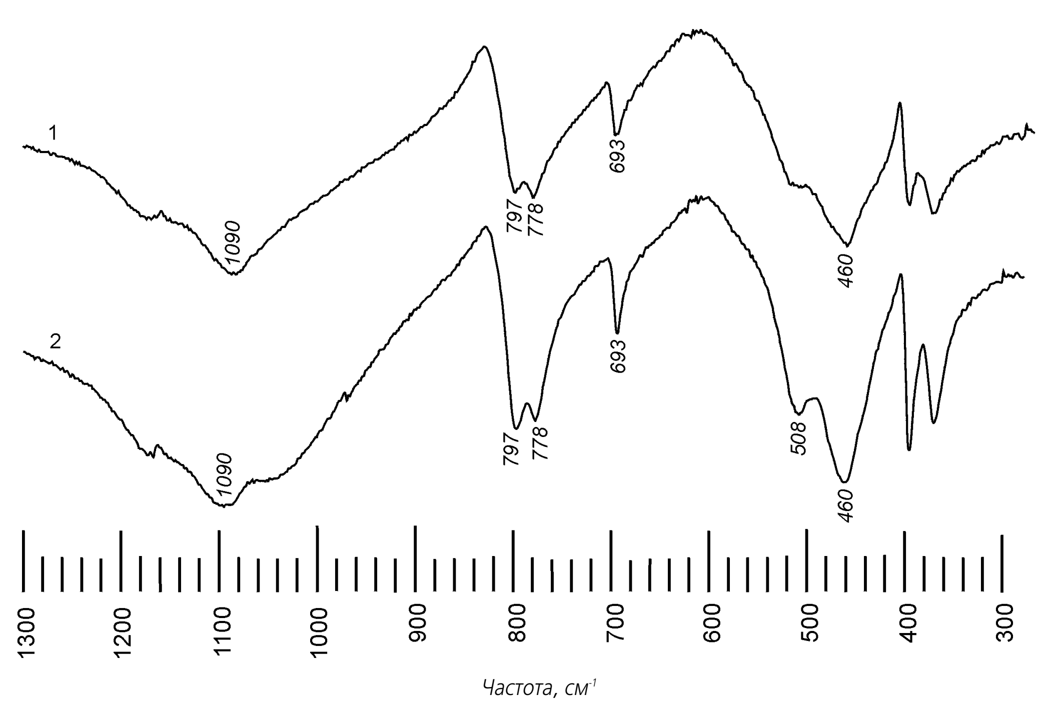



***Рис. 5.*** *Спектр инфракрасного поглощения образца кварцита белого цвета месторождения Белокаменское (1) и образца светло-серого кварцита месторождения Сопка-248 (2)*

***Элементный анализ кварцитов.*** Для кварцитов Антоновской группы месторождений характерно постоянство химического состава. Высокое содержание кремнезема равномерно выдерживается на всей площади месторождения, составляя от 98,6 % до 99,5 % при содержании глинозема в среднем 0,5 %, окиси железа – 0,3 %, а содержание второстепенных примесей (кальция, магния, титана, фосфора) измеряется сотыми долями процента [9]. Повышенное содержание алюминия в кварцитах связано с присутствием каолинита и серицита. Повышенная концентрация железа вызвана присутствием тонкорассеянных минералов оксидов и гидрооксидов этого элемента, который адсорбируется на поверхности зерен в зонах трещиноватости.

В зависимости от области применения различаются требования к кварцевому сырью и кварцевому концентрату. Наиболее высокие требования предъявляются к качеству кварцевого сырья для получения кристаллического "солнечного" кремния (IOTA-Standart) [3]. Для оптической и стекольной промышленности (стандарты КГО, EQ, GE) используется высокообогащенный кварцевый концентрат и различные сорта жильного кварца (стандарты серии КЖ, соответствующие ТУ-41-07-014-86) [2]. Содержание редких и радиоактивных элементов этими стандартами не регламентируется.

Сравнительный анализ кварцитов Антоновского и Черемшанского месторождений, а также гранулированного кварца Мало-Кутулакского месторождения на общее содержание элементов-примесей в необогащенной породе показывает, что по основным физико-химическим свойствам Антоновские кварциты не уступают требованиям, предъявляемым к традиционно чистому жильному и гранулированному кварцу, и могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения чистого кварцевого концентрата (таблица).

Результаты исследований вещественного состава кварцитов месторождения Сопка-248 и Белокаменского месторождения методом инфракрасной спектроскопии также свидетельствуют о том, что кварцевые микрогранулы представлены кристаллическим $\alpha$-кварцем [11]. В спектрах ИК-поглощения не наблюдается дополнительных полос, характеризующих присутствие других минералов или изоморфных замещений в кремнекислородном тетраэдре (рис. 5).

### Заключение

В отличие от гранулированного и жильного кварца, традиционно используемого в качестве высокочистого кварцевого сырья, кварциты из месторождений Сопка-248 и Белокаменское Антоновской группы месторождений характеризуются тонкозернистой структурой с преобладающими размерами зерен 0,005...0,15 мм кристаллического $\alpha$-кварца. Примесные элементы содержатся в основном по границам кварцевых зерен в виде аутигенных минералов зоны гипергенеза и твердых минеральных примесей. Благодаря генетическим особенностям условий образования и микрокристаллической структуре кварциты характеризуются высокой чистотой кварцевых микрогранул.

Авторы выражают искреннюю благодарность И.В. Долгову за помощь в отборе образцов, В.В. Сохоревой за определение микропримесей в кварцитах методом резефордовского обратного рассеяния, О.А. Кухаренко за полезные обсуждения результатов рентгеноструктурного анализа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яговкин В.С. Кварциты и кварцевые пески. Месторождения Урала // Горный журнал. – 1995. – № 8. – С. 69–80.
2. Геологоразведка и горная промышленность Бурятии: прошлое, настоящее, будущее / Под ред. В.И. Бахтина. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2002. – 272 с.
3. Непомнящих А.И., Красин Б.А., Васильева И.Е. и др. Кремний для солнечной энергетики // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303, вып. 1. – С. 176–190.
4. Петров Г.Н., Ткачева Т.М. Рынок полупроводникового кремния: от сырья до электронных систем // Материалы электронной техники. – 1999. – № 4. – С. 11–15.
5. Симанович И.М. Кварц песчаных пород. – М.: Наука, 1978. – 156 с.
6. Цехомский А.М., Картес Д.И. Кварцевые пески, песчаники, кварциты СССР. – Л.: Недра, 1982. – 158 с.
7. Шпакодраева Н.Т. Нерудное сырье для металлургии. Кварциты / Геология СССР. Т. XIV: Западная Сибирь. Полезные ископаемые / Под ред. В.А. Кузнецова. – М.: Недра, 1982. – Кн. 2. – С. 48–53.
8. Захаров В.Б. Геологическое строение Антоновской группы месторождений кварцитов // Горный журнал. – 2000. – № 7. – С. 7–9 (цв. вклейка).
9. Ананьев Ю.С., Ананьева Л.Г., Долгов И.В., Коробейников А.Ф., Коровкин М.В. Поиски, оценка и обогащение кварцевого сырья для высоких технологий // Известия Томского политехнического университета. – 2001. – Т. 304, вып. 1. – С. 123–130.
10. Ананьева Л.Г. Минеральный состав и структура кварцитов Антоновской группы месторождений // Строение литосферы и геодинамика: Матер. XX Всеросс. молодежной конф. – Иркутск, 2003. – С. 106–107.
11. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 176 с.